

3
PCT/JP96/00637 8
08/1765046
10.04.96
日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 21 JUN 1996
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1995年 3月17日

出願番号

Application Number:

平成 7年特許願第086259号

出願人

Applicant (s):

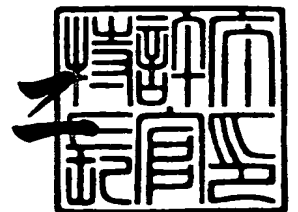
大阪瓦斯株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1996年 6月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

清川佑二



出証番号 出証特平08-3036626

【書類名】 特許願

【整理番号】 95030G43

【提出日】 平成 7年 3月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B10D 53/36

【発明の名称】 窒素酸化物還元用触媒及び排ガス中の窒素酸化物の還元方法

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 田畑 健

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 瀬瀬 三佳子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 岡田 治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 大塚 浩文

【発明者】

【住所又は居所】 イタリア国 29100 ピャチェンツァ, ヴィア・ア・スコット44

【氏名】 ベルルッシー ジュセッペ

【発明者】

【住所又は居所】 イタリア国 20097 ミラネーセ, サン ドナート
 , ヴィア モランディ 2/B

【氏名】 サパティノ ルイジーナ マリア フローラ

【特許出願人】

【識別番号】 000000284

【氏名又は名称】 大阪瓦斯株式会社

【代表者】 領木 新一郎

【代理人】

【識別番号】 100085486

【郵便番号】 530

【住所又は居所】 大阪市北区西天満5丁目13番3号 高橋ビル 北3号
館6階

【弁理士】

【氏名又は名称】 廣瀬 孝美

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9000550

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒素酸化物還元用触媒及び排ガス中の窒素酸化物の還元方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Mn、Co、Ni、Ag、Inの中から選ばれる少なくとも一つの金属をイオン交換した結晶性メタロシリケートを少なくとも含む、酸素過剰下で炭化水素によりNO_xを還元するための触媒であって、該結晶性メタロシリケートが、断面が酸素8員環以上の大きさである直線状の細孔を少なくとも二つの異なる次元方向に持ち、該細孔が酸素8員環以上の空孔で互いに連絡されており、かつ、少なくとも一つの方向の直線状の細孔は酸素10員環以上の断面を有することを特徴とする窒素酸化物還元用触媒。

【請求項2】 イオン交換する金属がCoである請求項1記載の窒素酸化物還元用触媒。

【請求項3】 結晶性メタロシリケートがアルミノシリケートである請求項2記載の窒素酸化物還元用触媒。

【請求項4】 結晶性メタロシリケートがMEL型又はBEA型のいずれかである請求項2記載の窒素酸化物還元用触媒。

【請求項5】 結晶性メタロシリケートがSiO₂/Al₂O₃比10乃至100の結晶性アルミノシリケートであって、Co/Alが0.2乃至0.6である請求項4記載の窒素酸化物還元用触媒。

【請求項6】 酸素を過剰に含み、炭化水素を含む排ガス中の窒素酸化物を還元する方法であって、Mn、Co、Ni、Ag、Inの中から選ばれる少なくとも一つの金属をイオン交換した結晶性メタロシリケートを少なくとも含み、該結晶性メタロシリケートが、断面が酸素8員環以上の大きさである直線状の細孔を少なくとも二つの異なる次元方向に持ち、該細孔が酸素8員環以上の空孔で互いに連絡されており、かつ、少なくとも一つの方向の直線状の細孔は酸素10員環以上の断面を有する触媒を用いることを特徴とする排ガス中の窒素酸化物の還元方法。

【請求項7】 触媒が、イオン交換する金属がCoであり、結晶性メタ

ロシリケートがMEL型又はBEA型のいずれかであるアルミノシリケートを含む触媒である請求項6記載の排ガス中の窒素酸化物の還元方法。

【請求項8】 炭化水素が、メタン換算にして90%以上が炭素数4個以下で構成される炭化水素である請求項7記載の排ガス中の窒素酸化物の還元方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、排ガス中の窒素酸化物還元用触媒、及び排ガス中の窒素酸化物の還元方法に関する。より詳細には、酸素を過剰に含む排ガス中の窒素酸化物を炭化水素を用いて還元する触媒、及び酸素を過剰に含み、炭化水素を含む排ガス中の窒素酸化物を還元する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

酸素を過剰に含む排ガス中の窒素酸化物（以下、 NO_x という）を浄化する方法としては、アンモニア脱硝法が実用化されているが、アンモニア源を保有しなければならないこと、過剰のアンモニアはスリップして新たな公害の発生源になってしまうことなどの理由から、小型の燃焼機器には事実上適用できないのが現状である。これに対して、最近、例えば、特開昭63-100919号公報等が開示されているように、銅などの金属で置換したゼオライトを用い、炭化水素により、選択的に NO_x を還元できる事が見いだされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、この触媒は、炭素数が4以下の炭化水素を還元剤とした場合、一般の排ガスには必ず含まれている水蒸気の共存下では選択性（消費された炭化水素のうち、 NO_x の還元に使われた炭化水素のモル比）が低く、十分な脱硝率が得られなかった。

一方、Armorらは、Coをイオン交換したZSM-5（MFI型ゼオライト）上で、メタンにより NO_x が選択的に還元されることを報告している（「Applied

Catalysis B: Environmental」1巻、L31頁）。しかし、この触媒上でも、水蒸気が共存すると活性が低下し、実用的には十分な活性を有しないことがわかっており、水蒸気の存在下でも有効な触媒が求められている。

本発明は、上記の課題を解消するためになされたもので、天然ガスの燃焼排ガスのように比較的低級な炭化水素しか含まない排ガス中の NO_x を還元するための、水蒸気や硫黄酸化物（以下 SO_x という）等を含む排ガス中でも十分な低温活性があり、なおかつ耐久性を有する NO_x 還元用触媒、及びそれを用いた NO_x の還元方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、このような問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Ag 、 In の中から選ばれた金属をイオン交換により結晶性メタロシリケートに担持した触媒について、炭素数が2乃至5程度の炭化水素を還元剤とする NO_x の選択還元反応に有効な反応活性点は、結晶性メタロシリケートの細孔中に分散された金属イオンであり、 Cu や貴金属を担持したゼオライトと異なり、細孔の奥に存在している活性点も実質的に反応に寄与していることを見いだした。即ち、 Cu や貴金属を担持したゼオライトでは、金属の酸化活性が高いためにゼオライト粒子表面に存在する金属又は金属イオン上で反応が完結し、細孔の奥に金属が存在していても反応に寄与しないが、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Ag 、 In の中から選ばれた金属の場合、酸化活性が低く、高い NO_x 還元の選択性が期待できるかわりに、 NO_x の還元反応の速度も遅いため、細孔内部にまで反応物が到達しうるので、細孔の奥の金属イオン上でも反応が起こりうる。活性を上げるためには、この活性点を担体粒子表面に濃縮する方法が考えられるが、これらの金属イオンが近づきすぎると酸素活性化能のある Co_3O_4 等の酸化物クラスターを形成し、炭化水素の酸化の活性が上昇することによって選択性が低下してしまうとともに、活性点の数がかえって減少してしまうことも見いだした。

【0005】

さらに発明者らは、 Co-ZSM-5 等の触媒が水蒸気や SO_x を含む雰囲気下で、低級炭化水素による NO_x 選択還元反応において低温で高活性を示さない

原因が、水蒸気や SO_x が反応物や生成物の拡散を妨げ、細孔の奥に存在する活性点が有効に生かされないためであることを発見した。さらに、このような細孔の奥に存在する活性点を有効に生かすには、細孔径が大きいだけでなく、細孔が直線状に開いており、なおかつ迂回路を形成するために直線状の細孔が2方向以上に存在し、お互いの細孔が連絡していることが重要であることを見いだした。

【0006】

本発明は、かかる知見に基づいてなされたもので、本発明の触媒は、活性点となる、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Ag 、 In の中から選ばれる少なくとも一つの金属をイオン交換担持した結晶性メタロシリケートを含む触媒であって、該結晶性メタロシリケートが、断面が酸素8員環以上の大きさである直線状の細孔を少なくとも二つの異なる次元方向に持ち、該細孔が酸素8員環以上の空孔で互いに連絡されており、かつ、少なくとも一つの方向の直線状の細孔は酸素10員環以上の断面を有するような結晶性メタロシリケートであることを特徴とする。また、本発明の NO_x 還元方法は、上記の触媒を用いた NO_x の還元方法である。

【0007】

本発明においては、結晶性メタロシリケートとして、断面が酸素8員環以上の大きさである直線状の細孔を少なくとも二つの異なる次元方向に持ち、該細孔が酸素8員環以上の空孔で互いに連絡されており、かつ、少なくとも一つの方向の直線状の細孔は酸素10員環以上の断面を有するような結晶性メタロシリケートが用いられる。水蒸気や SO_x による拡散の妨害を回避するためには、細孔が迂回路をもつような構造である必要があるが、 MOR 型メタロシリケートのように直線状の細孔を一つの方向だけしか持たない場合、該細孔が SO_x 等によって閉塞した場合はそれより細孔の奥に存在する活性点には反応物は永久に近づけなくなるので、不適當である。

【0008】

また、細孔内の拡散速度は、細孔が直線的であるか、折れ曲がっているかによって大幅に異なり、排ガス中の NO_x 還元反応の場合、事実上有効な拡散は、直線状の細孔のみで起こると考えられる。従って、直線状の細孔が1つの次元でしか存在していない、 MFI 型メタロシリケートでは、直線状の細孔がブロックさ

れた場合、迂回に時間がかかり過ぎてしまう。従って、直線状の細孔は、少なくとも二つの異なる次元方向に開いており、お互いが連絡していることが必要である。

【0009】

直線状の細孔の断面が酸素8員環より小さい場合、実質的に NO_x や炭化水素等の反応物が該細孔内を拡散して行くことができず、意味がない。結晶性メタロシリケートの熱安定性に問題がなければ、細孔の断面積は大きければ大きいほど良い。このような細孔構造を有する結晶性メタロシリケートの結晶型としては、AFR型、AFS型、AFY型、BEA型、BOG型、BPH型、DAC型、FER型、GME型、HEU型、MEL型、MFS型、OFF型等があげられるが、さらに好ましくは、大きい細孔径を有するBEA型、BOG型、MEL型が挙げられ、高純度の合成品が得やすいという点でBEA型、MEL型がより好ましく、酸素12員環の直線状細孔を異なる2つの次元で有し、お互いが酸素12員環の細孔で連絡しているBEA型が最も好ましい。

【0010】

上記のような細孔構造を有する以外に、本発明で用いる結晶性メタロシリケートは、イオン交換能を持っている必要がある。イオン交換能を持っている結晶性メタロシリケートとしては、狭義のゼオライトである結晶性のアルミノシリケート、シリカアルミノフォスフェート(SAPO)、ガロシリケート、ボロシリケート等が例示され、また、シリコンの一部をチタン等で置換したものであってもよく、イオン交換能を有している限り、特に制限はないが、結晶の熱安定性、イオン交換能の制御性などから、アルミノシリケートが最も好ましい。

【0011】

イオン交換容量は活性点の数に直接影響を与えるので重要である。アルミノシリケートの場合、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比がその尺度となるが、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が100より多くなると、イオン交換容量が少なすぎて活性点の数が足りなくなる。一方、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が10より小さくなると、親水性が強くなり、水による NO_x 還元反応の阻害が強くなるほか、細孔に陽イオンが必要以上に存在して細孔の空隙を狭め、拡散性を悪くしてしまう。従って、 SiO_2/Al_2

O_3 比は10乃至100が好ましい。アルミノシリケート以外についても、交換可能な1価の陽イオン1個当たりの全骨格原子（酸化物の中心元素）数は、同様の値が望ましい。ただし、担体となる結晶性メタロシリケートによって安定な結晶を与える値は概ね決まっているので、例えば、MEL型アルミノシリケートの場合には、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は20乃至100がより好ましく、BEA型アルミノシリケートの場合には、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は10乃至50がより好ましい。

【0012】

本発明で用いる結晶性メタロシリケートは、イオン交換能を持ち、断面が酸素8員環以上の大きさである直線状の細孔を少なくとも二つの異なる次元方向に持ち、該細孔が酸素8員環以上の空孔で互いに連絡されており、かつ、少なくとも一つの方向の直線状の細孔は酸素10員環以上の断面を有するような結晶性メタロシリケートである限り、その製造方法は特に限定されないが、テンプレートを用いた常套的な水熱合成などにより合成することができる。例えばMEL型アルミノシリケートは、米国特許3709979号公報に開示される方法で、BEA型アルミノシリケートは、米国特許3308069号公報に開示される方法で合成することができる。

【0013】

本発明による触媒では、上記の結晶性メタロシリケートに、Mn、Ni、Co、Ag、Inの中から選ばれる少なくとも一つの金属、好ましくはMn、Ni、Coの中から選ばれる少なくとも一つの金属、より好ましくは少なくともCoをイオン交換により担持する。イオン交換は、常套的な方法でよく、例えば、プロトン型、Na型又はアンモニウム型アルミノシリケートを金属の水溶性塩をイオン交換当量かもしくは若干過剰量溶解する水溶液に懸濁し、常温から80℃程度に保ち、1時間乃至3日間程度イオン交換を行い、水洗、乾燥の後、400℃乃至750℃で焼成すればよい。結晶性メタロシリケートが拡散性のよい細孔構造を持っているためイオン交換は比較的容易に行えるので、なるべく低い温度で、なるべく低濃度の水溶液を用いた方が、金属が凝集したりせずに確実にイオン交換サイトに担持されるので好ましい。

【0014】

金属の担持量は、イオン交換率にして40%乃至120%の間が好ましい。ここで、イオン交換率とは、交換しうる陽イオンのモル数に価数を掛けて合計したイオン交換容量に対する、担持した金属のモル数に金属イオンの価数を掛けて合計した値の百分率である。イオン交換率がこれより少ないと活性が十分ではなく、これより多いと細孔の空隙を狭めてしまうだけでなく、金属が凝集しやすくなるので好ましくない。

【0015】

本発明の触媒は、アルカリ土類金属などの助触媒やバインダーを加えてもよく、ペレット状、ハニカム状に成型されていてもよく、また、耐火性ハニカム担体にウォッシュコートされた形態であってもよい。本発明の触媒を用いれば、酸化活性が低く、高いNO_x還元を選択性が得られる金属イオンを高分散に担持できる結晶性メタロシリケートを用いており、なおかつ該メタロシリケートが拡散に有利な細孔構造を有しているため、水蒸気やSO_xなどが存在する実際の排ガス雰囲気でも、細孔の奥に存在する金属イオン状の活性点に反応物が到達し得るので、低温活性が高く、なおかつ高温での選択性も低下しないことから、幅広い温度域で高い脱硝率を得られ、さらに、部分的な細孔の閉塞に対しても多くの拡散性のよい迂回路が確保されているため、高い耐久性が得られる。

【0016】

本発明のNO_xの還元方法は、過剰な酸素と炭化水素を含む排ガス中のNO_xを、触媒を用いて炭化水素により選択的に還元する方法であって、上記で得られる、Mn、Co、Ni、Ag、Inの中から選ばれる少なくとも一つの金属をイオン交換担持した結晶性メタロシリケートを含む触媒であって、該結晶性メタロシリケートが、断面が酸素8員環以上の大きさである直線状の細孔を少なくとも二つの異なる次元方向に持ち、該細孔が酸素8員環以上の空孔で互いに連絡されており、かつ、少なくとも一つの方向の直線状の細孔は酸素10員環以上の断面を有するような結晶性メタロシリケートである触媒を用いることを特徴とするNO_xの還元方法である。

【0017】

かかる還元方法は、 NO_x 並びに過剰酸素及び炭化水素を含む排ガスを上記の触媒に接触させることにより行われる。その反応条件は、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Ag 、 In の中から選ばれる少なくとも一つの金属をイオン交換担持した結晶性メタロシリケートを含む触媒であって、該結晶性メタロシリケートが、断面が酸素8員環以上の大きさである直線状の細孔を少なくとも二つの異なる次元方向に持ち、該細孔が酸素8員環以上の空孔で互いに連絡されており、かつ、少なくとも一つの方向の直線状の細孔は酸素10員環以上の断面を有するような結晶性メタロシリケートである触媒を用いる限り、特に制約はないが、使用される温度としては 300°C 乃至 600°C 、好ましくは 350°C 乃至 500°C 、 GHSV (gaseous hourly space velocity) 2000 乃至 100000 、好ましくは 5000 乃至 30000 で使用される。温度が 300°C より低いと触媒の活性が十分ではなく、 700°C より高いと劣化を早める原因になる。また、 GHSV が 2000 未満であると圧損が大きくなり、 100000 を越えると脱硝率が低下する。

【0018】

本発明でいう炭化水素としては、エチレンなどのオレフィンやプロパンなどのパラフィンなど、幅広い炭化水素をさすが、好ましくは炭素数2乃至5の脂肪族炭化水素である。芳香族炭化水素は、本発明の触媒の炭化水素の酸化活性が高くないためあまり有効ではなく、炭素数が6程度以上の脂肪族炭化水素は、そもそも炭化水素自体の拡散速度が遅いために本発明の特徴があまり生かされない。また、メタンは 400°C より低い温度では反応性が乏しく、十分な脱硝率が得られないおそれがある。

【0019】

排ガス中の NO_x 濃度は、特に制限はないが、通常、 10 ppm 乃至 5000 ppm に対し、 NO_x の還元に必要な炭化水素濃度は、メタン換算 (THC) にして、 NO_x 濃度の $1/2$ 乃至10倍の濃度、即ち、 5 ppm 乃至 5% であり、排ガス中に存在する炭化水素では足りない場合、所望の還元率に応じて、炭化水素を排ガスに注入してもよい。本発明による NO_x 還元方法では、細孔内拡散が早くなる触媒を用いているので、拡散が不利になる低 NO_x 濃度の条件でも高い NO_x 転化率が得られる。

【0020】

排ガス中の酸素濃度は、極端に少ないと反応の第一段階であるNOの酸化反応が起こらないので、0.5%以上含まれていることが好ましく、3%以上含まれていることがより好ましい。酸素濃度の上限は特にないが、空気より濃い濃度では、予期せぬ爆発的な燃焼が起こる可能性があるので好ましくない。しかし、本発明による触媒では、炭化水素の酸化活性の低い金属イオンが長時間高分散に担持されるので、酸素濃度が上がっても選択性は殆ど低下しない。

【0021】

また、排ガス中には、その他の成分、即ち、 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 H_2 、 SO_x 等を含んでいてもよいが、本発明による NO_x の還元方法では、特に、水や SO_x 等、炭化水素による選択還元反応で一般に反応阻害の原因になっていると言われている物質を含む排ガスに適している。また、本発明による還元方法では、炭化水素として、炭素数4以下の炭化水素が、メタン換算で全体の炭化水素の90%以上を占めるような、天然ガスの燃焼排ガス中の NO_x の還元にも適している。

本発明による還元方法では、 NO_x の還元で炭化水素が用いられるために、炭化水素も浄化されるが、必要に応じて、本発明による触媒後流側に酸化触媒を設置して残存するCOや炭化水素などを酸化してもよい。

【0022】

【実施例】

以下、実施例及び比較例に基づき、本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0023】

実施例1

SiO_2/Al_2O_3 比18.87のBEA型アルミノシリケート（以下、BEAゼオライトと呼ぶ）は、米国特許3308069号公報に開示される方法で調製した。得られたBEAゼオライト（プロトン型）20gを0.2M酢酸コバルト水溶液300mlに懸濁し、60℃で5時間イオン交換を行い、濾別、水洗の後、再度同様にしてイオン交換を繰り返した。得られたCoイオン交換ゼオライ

トは、水洗、乾燥の後、空气中、550℃で5時間焼成し、Co-BEA (1) 触媒を得た。得られた触媒のCo含有量は4.01重量%であり、Co/Al比は0.54、イオン交換率は108%であった。

【0024】

実施例2

米国特許3308069号公報に開示される方法で調製した、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比44.08のBEAゼオライト（プロトン型）12gを65mlの酢酸コバルト水溶液に懸濁する以外は実施例1と同様にして、Co-BEA (2) 触媒を得た。得られた触媒のCo含有量は2.22重量%であり、Co/Al比は0.55、イオン交換率は110%であった。

【0025】

実施例3

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比36.3のMEL型アルミノシリケート（以下、MELゼオライトと呼ぶ）は、米国特許3709979号公報に開示される方法で調製した。得られたMELゼオライト（Na型）15gを105mlの酢酸コバルト水溶液に懸濁する以外は実施例1と同様にして、Co-MEL触媒を得た。得られた触媒のCo含有量は2.78重量%であり、Co/Al比は0.56、イオン交換率は112%であった。

【0026】

比較例1

UC社製の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比4.8のFAU型アルミノシリケート30gを500mlの酢酸コバルト水溶液に懸濁する以外は実施例1と同様にして、Co-Y触媒を得た。得られた触媒のCo含有量は8.2重量%であり、Co/Al比は0.32、イオン交換率は64%であった。

【0027】

比較例2

Norton社製の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比11.2のMOR型アルミノシリケート（以下、MORゼオライトと呼ぶ）5gを0.03M酢酸コバルト水溶液500mlに懸濁してイオン交換操作を4回繰り返す以外は実施例1と同様にして

、Co-MOR触媒を得た。得られた触媒のCo含有量は5.2重量%であり、Co/Al比は0.37、イオン交換率は74%であった。

【0028】

比較例3

SiO₂/Al₂O₃比35のMFI型アルミノシリケート（以下、MFIゼオライトと呼ぶ）は、英国特許1402981号公報に開示される方法で調製した。得られたMFIゼオライト（Na型）20gを150mlの酢酸コバルト水溶液に懸濁する以外は実施例1と同様にして、Co-MFI（1）触媒を得た。得られた触媒のCo含有量は1.42重量%であり、Co/Al比は0.29、イオン交換率は58%であった。

【0029】

実施例4

上記実施例1から3及び比較例1から4で得られた触媒を錠剤に成型した後、破碎してふるいで1-2mmに整粒し、さらに空气中、500℃で9時間焼成した試料4mlをSUS製反応管（内径14mm）に充填し、表1の組成の試験ガスを毎分1リットル（GHSV=15000）流通させ、反応管出口のガス組成を化学発光式NO_x計及びガスクロマトグラフで測定した。

【0030】

【表1】

NO = 500ppm	H ₂ = 660ppm
C ₃ H ₈ = 1000ppm	CO ₂ = 6%
O ₂ = 10%	H ₂ O = 9%
CO = 1000ppm	Heバランス

【0031】

400℃及び500℃での、触媒活性（NO_x転化率及びプロパン転化率）を表2に示す。なお、ここで、NO_x転化率及びプロパン転化率は、反応管入口及び出口の濃度から、以下の式によって計算されたものである。

【0032】

$$\text{NO}_x \text{ 転化率 (\%)} = \frac{\text{出口 NO}_2 \text{ 濃度 (ppm)}}{\text{入口 NO 濃度 (ppm)}} \times 100$$

$$\text{C}_3\text{H}_8 \text{ 転化率 (\%)} = \frac{\text{出口 (CO+CO}_2\text{) 濃度 (ppm)}}{\text{入口 NO 濃度 (ppm)}} \times 100$$

【0033】

【表2】

触 媒	NO _x 転化率 (C ₃ H ₈ 転化率) (%)	
	400℃	500℃
Co-BEA (1)	80.4 (100)	64.7 (100)
Co-BEA (2)	83.4 (99.8)	73.4 (100)
Co-MEL	77.7 (90.5)	65.9 (100)
Co-Y	0 (1.9)	3.9 (51.2)
Co-MOR	54.2 (91.1)	35.4 (100)
Co-MFI (1)	56.8 (94.1)	46.6 (100)

【0034】

表2から明らかなように、本発明に基づくCo-BEA (1)、Co-BEA (2) 及びCo-MELは400℃で高いNO_x転化率を示しており、低温活性が高いことがわかるが、500℃でもNO_x転化率の低下は僅かであり、高温でも高いNO_x還元を選択性を有していることが分かる。

【0035】

実施例5

米国特許3308069号公報に開示される方法で調製した、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比19.7のBEAゼオライト(Na型)15gを60mlの酢酸コバルト水溶液に懸濁する以外は実施例1と同様にして、Co-BEA(3)触媒を得た。得られた触媒のCo含有量は1.82重量%であり、Co/Al比は0.21、イオン交換率は42%であった。

この触媒を実施例4と同様にして活性を評価したところ、400℃での NO_x 転化率は66%であった。一方、希薄燃焼の天然ガスエンジン排ガスを模擬した表3に示す組成の試験ガスを400℃で継続的に流通させる($\text{GHSV}=15000$)以外は実施例4と同様にして耐久性を評価した結果を図1に示す。 NO_x 転化率及び C_3H_8 転化率は、実施例4と同様に定義された値である。

【0036】

【表3】

NO = 150 ppm	H ₂ = 660 ppm
C ₃ H ₈ = 500 ppm	CO ₂ = 6%
O ₂ = 10%	H ₂ O = 9%
CH ₄ = 1000 ppm	SO ₂ = 0.3 ppm
CO = 500 ppm	He バランス

【0037】

図1から明らかなように、Co-BEA(3)触媒では、2000時間にわたって60%以上の高い NO_x 転化率が安定して得られていることがわかり、本発明による触媒では、初期の触媒活性だけでなく、水蒸気や SO_x を含む条件下で

も耐久性も優れていることがわかる。

【0038】

実施例6

実施例3で得られたCo-MEL触媒について、実施例5と同様にして耐久性を評価した、500時間経過後には、活性は安定しており、50%前後のNO_x転化率が得られた。

【0039】

比較例4

比較例2で得られたCo-MOR触媒について、実施例5と同様にして耐久性を評価した結果、試験開始24時間後には著しく活性が低下し、NO_x転化率が20%を下回ったので、温度を450℃まで上げたところ、一時的に転化率は上昇したが、低下傾向は変わらず、140時間経過後にはNO_x転化率は10%以下に低下した。従って、Co-MOR触媒では、実用的な耐久性は全くないことがわかる。

【0040】

比較例5

比較例3とほぼ同様にしてCo-MFI(2)触媒($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$)を得た。得られた触媒のCo含有量は1.9重量%であり、Co/Al比は0.53、イオン交換率は106%であった。

この触媒を実施例4と同様にして活性を評価したところ、400℃でのNO_x転化率は68%であった。しかし、実施例5と同様にして耐久性を評価したところ、図2に示すように、時間と共に活性は大きく低下し、500時間後には、NO_x転化率は20%未満になった。このことから、Co-MFI触媒では、初期活性はそこそこ高くても、実際の使用雰囲気での耐久性は十分ではないことがわかる。

【0041】

比較例6

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=22.3$ のBEAゼオライト(プロトン型)5gを0.0035M酢酸銅水溶液1000mlに懸濁し、室温で18時間イオン交換した

後、水洗、乾燥し、空气中、500℃で9時間焼成してCu-BEA触媒を得た。得られた触媒中のCu含有量は4.0重量%、Cu/Al比は0.53であり、イオン交換率は107%であった。

この触媒について、温度を500℃とする以外は実施例5と同様にして耐久性を評価したところ、図3に示すように、NO_x還元を選択性は低く、600時間経過後も活性低下傾向は止まらなかった。この活性及び劣化傾向は、本発明者らが報告している（「Study on Surface Science and Catalysis」88巻、409頁）Cu-ZSM-5（Cu-MFI）触媒と同様であり、Cuイオンの凝集が劣化の原因になっているものと考えられる。従って、Cuをイオン交換した場合、BEA型では、MFI型に比べてNO_x転化率の向上が期待できないだけでなく、Cuイオンの凝集の抑止効果もないことがわかる。

【0042】

実施例7

SiO₂/Al₂O₃=22.3のBEAゼオライト（Na型）250.14gを2000mlの酢酸コバルト水溶液1000mlに懸濁する以外は実施例1と同様にして、Co-BEA（4）触媒を得た。得られた触媒のCo含有量は3.0重量%であり、Co/Al比は0.40、イオン交換率は80%であった。

この触媒について、触媒量を40mlとし、試験ガスとして、平均的な組成が表4の様な、空燃比約1.4の天然ガスエンジンコジェネレーションシステムの排ガスに、C₃H₈をその濃度が1000ppmとなるように加えた試験ガスを毎分10リットル（GHSV=15000）流通させ、温度を450℃とする以外は実施例5と同様にして、耐久性を評価した結果を図4に示す。

【0043】

【表4】

NO = 約 500 ppm	CO = 約 800 ppm
THC = 約 2200 ppm (うちCH ₄ =約 1600 ppm)	
CO ₂ = 約 8.5%	SO ₂ = 約 0.4 ppm
O ₂ = 約 6%	H ₂ O = 約 13%

【0044】

図4から明らかなように、エンジンの空燃比の変動により若干のばらつきがあるものの、実際のエンジン排ガスでも1500時間にわたって安定して60%以上のNO_x転化率を示しているのがわかる。

【0045】

【発明の効果】

本発明による触媒では、炭化水素の酸化活性が低い金属を用いているので、高いNO_x還元を選択性が得られ、それらを高分散で担持しうる結晶性メタロシリケートを担体として用い、しかも、その結晶性メタロシリケートが直線状の大きな断面積の細孔を二つ以上の異なる次元の方向にもち、該細孔が互いに連絡しているので、細孔内の拡散が非常に速くなり、その結果、細孔の奥に存在する金属イオン（活性点）も有効に利用されるので、低温でも高いNO_x還元活性が得られる。また、本発明によるNO_xの還元方法では、上記のような触媒を用いているので、広い温度範囲で高い脱硝率が得られ、しかも、NO_x濃度が低い場合や、水蒸気やSO_x等の妨害物質の共存する場合など、細孔内拡散が不利になる条件下でも高いNO_x転化率を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の触媒（実施例 5）の耐久性を示す図である。

【図 2】

比較例の触媒（比較例 5）の耐久性を示す図である。

【図 3】

比較例の触媒（比較例 6）の耐久性を示す図である。

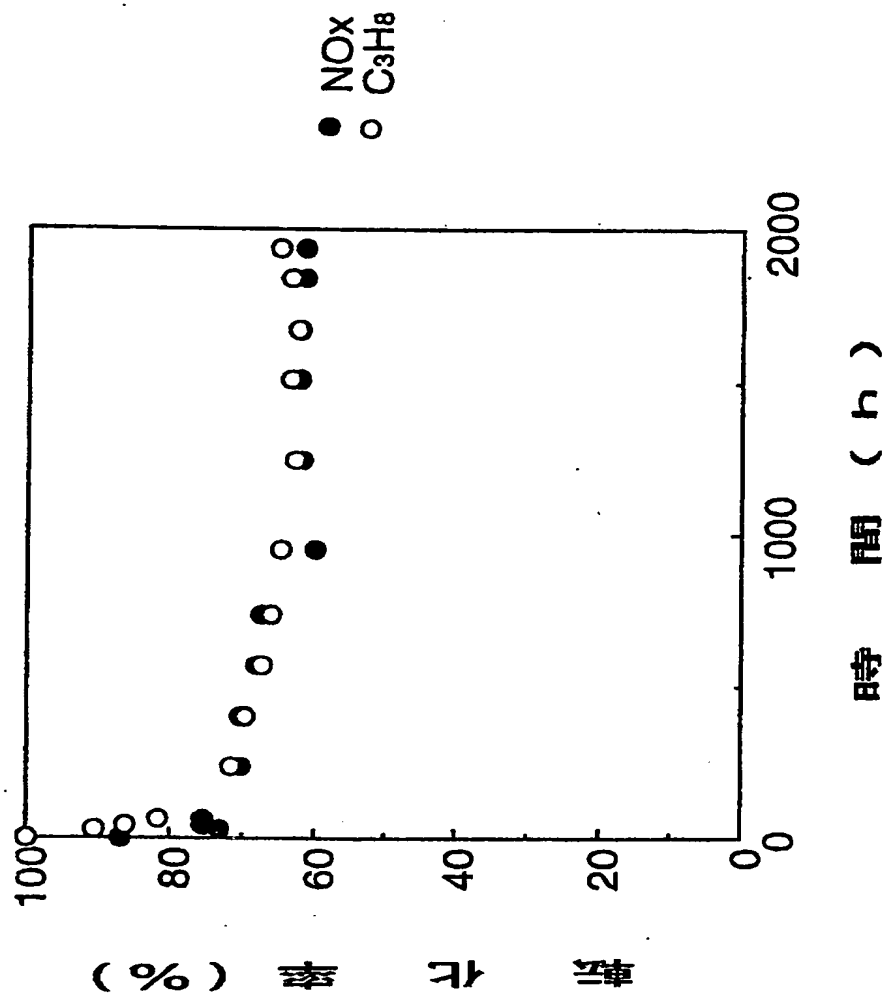
【図 4】

本発明の触媒（実施例 7）の耐久性を示す図である。

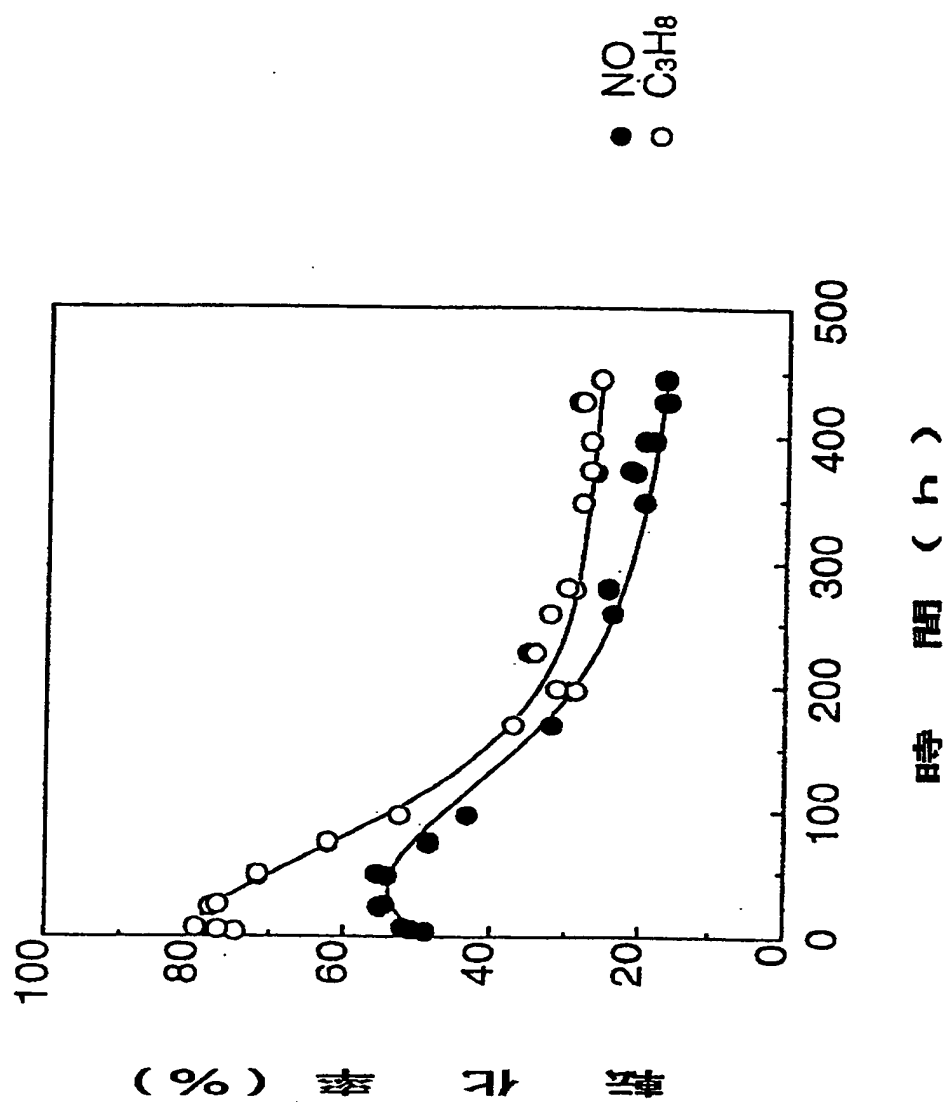
【書類名】

図面

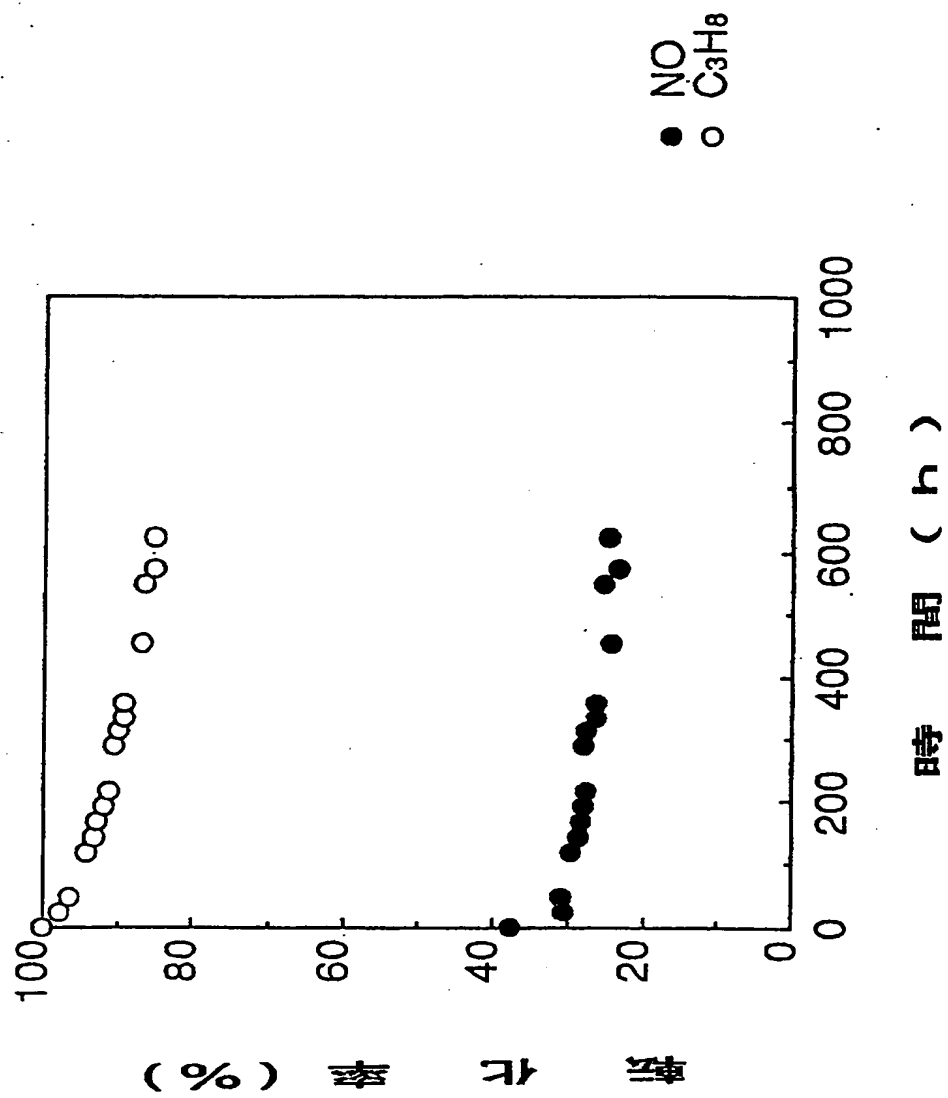
【図1】



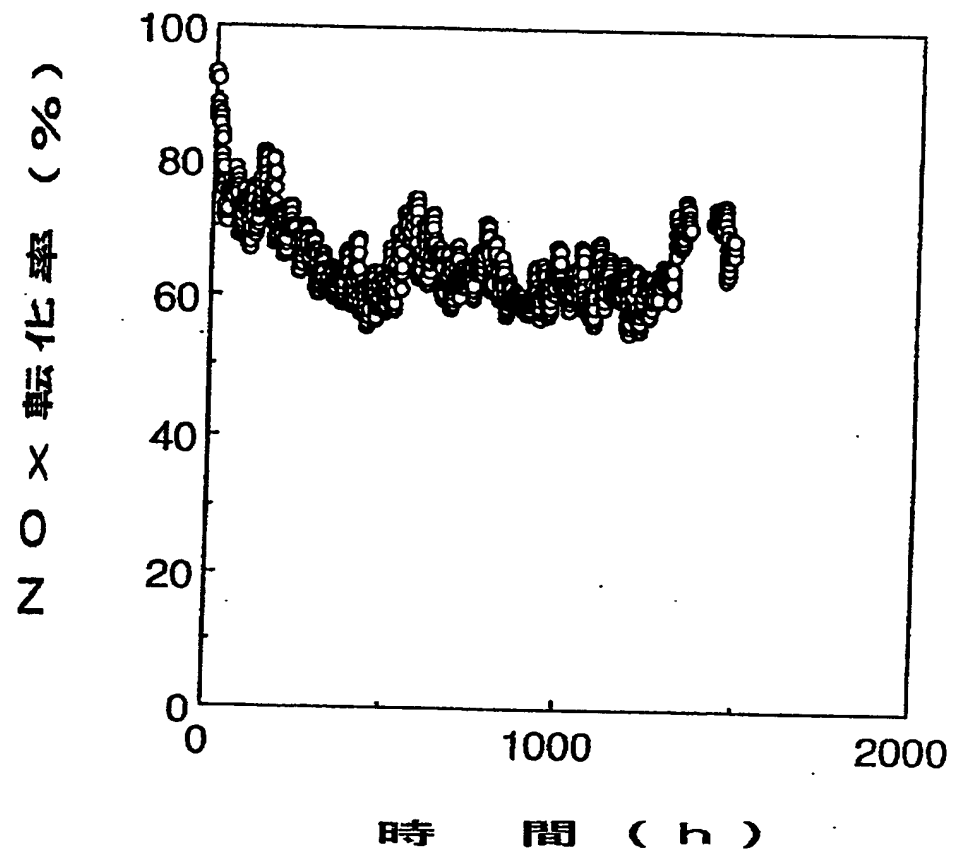
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 排ガス中の窒素酸化物（ NO_x ）を還元するための触媒及び当該触媒を用いた NO_x の還元方法を提供することを目的とする。

【構成】 本発明の NO_x 還元用触媒は、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Ag 、 In の中から選ばれる少なくとも一つの金属をイオン交換した結晶性メタロシリケートを少なくとも含み、かつ特定の細孔を有することからなり、また本発明の NO_x の還元方法は上記の触媒を用いることからなる。

本発明の触媒では、炭化水素の酸化活性が低い金属を用いているので、高い NO_x 還元の選択性が得られ、しかも、特定の細孔からなるので細孔の奥に存在する金属イオン（活性点）も有効に利用されるので、低温でも高い NO_x 還元活性が得られる。

【選択図】 なし

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000000284

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

【氏名又は名称】

大阪瓦斯株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100085486

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区西天満5丁目13番3号 高橋ビル
北3号館6階 廣瀬特許事務所

【氏名又は名称】

廣瀬 孝美

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000284]

1. 変更年月日	1990年 8月 8日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
氏 名	大阪瓦斯株式会社

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)